

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240480  
 (43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.CI. C04B 38/00  
 B01D 39/20  
 B01J 32/00  
 B01J 35/10  
 B01J 37/00  
 C04B 38/04  
 C04B 38/06

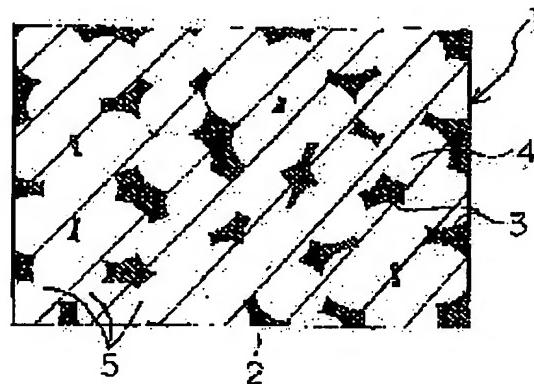
(21)Application number : 2000-054005 (71)Applicant : KYOCERA CORP  
 (22)Date of filing : 29.02.2000 (72)Inventor : OU USOU  
 NISHIZONO KAZUHIRO

## (54) POROUS CERAMIC STRUCTURAL BODY, ITS MANUFACTURING METHOD AND FLUID PERMEABLE MEMBER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a porous ceramic structural body and a fluid permeable member which are excellent in isotropic strength and fluid permeation characteristics.

**SOLUTION:** This porous ceramic structural body 1 is obtained in such a way that between skeleton parts 2 of dense ceramics, pores 3 are made exist whose mean diameter is 0.01–10 mm, and 90% of pore diameters are included within the range of  $\pm 30\%$  of the mean pore diameter, and adjacent pores 3, 3 are communicating through communicating pores 5, and the mean diameter of the communicating pores is  $\geq 1/4$  of the mean diameter of the pores 3.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-240480

(P2001-240480A)

(43)公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 D 0 1 9
	3 0 4		3 0 4 Z 4 G 0 1 9
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 G 0 6 9
B 0 1 J 32/00		B 0 1 J 32/00	
35/10	3 0 1	35/10	3 0 1 H
		審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全8頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-54005(P2000-54005)

(22)出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「シナジーセラミックスの研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72)発明者 王 雨畿

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 西脇 和博

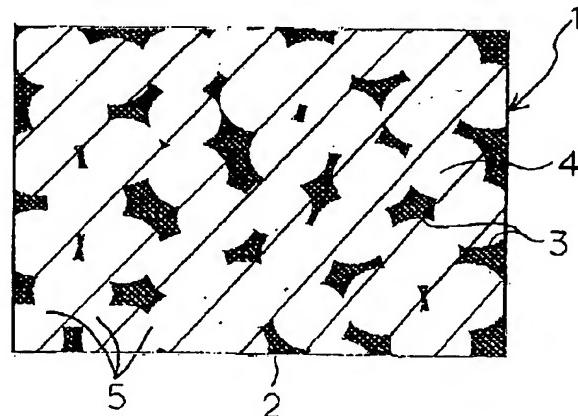
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質セラミック構造体およびその製造方法並びに流体透過部材

## (57)【要約】

【課題】等方的に優れた強度および流体透過特性を有する多孔質セラミック構造体と流体透過部材を提供する。【解決手段】緻密質セラミックスからなる骨格部2間に気孔3が存在し、気孔3の平均気孔径が0.01~1.0mmで、かつ気孔径3が前記平均気孔径に対して±30%以内である割合が90%以上であるとともに、隣接する気孔3、3が連通孔5によって連通され、連通孔5の平均径が気孔3の平均気孔径の1/4以上である多孔質セラミック構造体1を作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】緻密質セラミックスからなる骨格部間に気孔が存在し、該気孔の平均気孔径が0.01～10mmで、かつ前記気孔の径が前記平均気孔径に対して±30%以内である割合が90%以上であるとともに、隣接する気孔が連通孔によって連通され、該連通孔の平均径が前記平均気孔径の1/4以上であることを特徴とする多孔質セラミック構造体。

【請求項2】前記気孔内に相対密度60%以下の多孔質セラミックスを充填してなることを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミック構造体。

【請求項3】前記多孔質セラミックスがアスペクト比3以上の針状または板状粒子を含有することを特徴とする請求項2記載の多孔質セラミック構造体。

【請求項4】前記針状または板状粒子が、窒化ケイ素、アルミナ、アルミニート、ホウ酸アルミニウム、ムライトの群から選ばれる少なくとも1種を主体とするセラミックスからなることを特徴とする請求項3記載の多孔質セラミック構造体。

【請求項5】骨格部を形成するセラミック原料を含有するスラリーまたはゾルを作製する工程と、前記スラリーまたはゾル内に平均径0.01～10mmで、かつ該平均径に対して±30%以内である割合が90%以上である気孔形成用の球状体を添加する工程と、該球状体を添加したスラリーまたはゾルを成形型内に流し込んだ後、前記球状体同士が面接触するように前記球状体を変形させる工程と、該球状体を除去して気孔を形成した後、残部を焼成する工程とを具備することを特徴とする多孔質セラミック構造体の製造方法。

【請求項6】前記気孔内に相対密度が60%以下の多孔質セラミックスを充填してなることを特徴とする請求項5記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。

【請求項7】気孔形成用の球状体が多孔質セラミックスを形成するセラミック原料と有機物とを含有する顆粒であることを特徴とする請求項6記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。

【請求項8】前記顆粒が澱粉を含有し、前記気孔形成時に焼失することを特徴とする請求項7記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。

【請求項9】請求項1乃至4のいずれか記載の多孔質セラミック構造体を具備する流体透過部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々のフィルタや触媒担持体等の流体透過部材や生体代替部材等の構造体の気孔内に物質の出入りがある多孔質セラミック構造体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来から、多孔質セラミック構造体は高温での安定性および耐食性に優れることから、断熱材、耐

火物や、流体ろ過用フィルタ、触媒担持体等の流体透過部材、さらには人工生体部材等としての応用が期待されている。

【0003】かかる多孔質セラミック構造体を作製する方法としては、例えば、特公昭63-63249号公報では、ハニカム等の円筒管内に炭酸ガスを発生する発泡剤を添加したセラミック原料含有スラリーを充填してこれを発泡、焼成することにより円筒管内に多孔質セラミックスを充填した排ガス浄化用構造体を作製できることが記載されている。

【0004】また、特開平10-130002号公報では、セラミック原料である金属を含有するゾルに圧力を加えノズルから押し出して纖維状とし、これをシート上に堆積させて三次元網目状構造物を作製することが記載されている。

【0005】さらに、特開平5-330941号公報では、セラミック原料粉末を含有するスラリー内にウレタンフォーム等の合成樹脂発泡体を浸漬して前記フォーム表面に被膜を形成した後、これを熱間静水圧プレス(HIP)焼成することによって合成樹脂発泡体を焼失させセラミック被膜からなる高強度の多孔質セラミック構造体を作製できることが記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭63-63249号公報の円筒管内に多孔質セラミックスを充填した構造体では、強度等の特性に異方性があるために単純形状の用途にしか使用できないという問題があり、また、構造体の気孔径を制御することが困難であり、構造体としての機械的強度と高い気孔率とを最適化することができず、また、構造体の気孔間の連通性を制御することが困難であり、フィルタや触媒担持体等の流体透過部材の流体透過特性や人工生体部材内での骨生成特性との透過特性が低下し、充分な特性が得られないという問題があった。

【0007】また、特開平10-130002号公報のセラミック纖維を堆積させた多孔質体では、纖維同士の接触部の結合力が弱いために構造体自体の強度が弱いとともに、気孔径を制御することができないという問題があった。

【0008】さらに、特開平5-330941号公報のウレタンフォームを用いた多孔質構造体では、ウレタンフォームが焼失することによって、骨格となるセラミック被膜は中空体となるために機械的強度が不十分であるという問題があった。

【0009】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、その目的は、等方的で高い機械的強度および気孔率を有し、かつ気孔間の連通性を高めて高い透過性能を有する多孔質セラミック構造体を作製することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、多孔質セラミック構造体の骨格構造および気孔構造について検討した結果、骨格部形成用のスラリーまたはゾル内に焼成により焼失する気孔形成用の球状体を添加して成型型内に流し込んだ後、前記気孔形成用の球状体同士が所定の割合に接触するように変形せしめ、これを焼成することによって、中実の骨格部と均一な大きさの気孔を有する多孔質セラミック構造体が作製できるとともに、気孔間の連通性を高めることを知見した。

【0011】すなわち、本発明の多孔質セラミック構造体は、緻密質セラミックスからなる骨格部間に気孔が存在し、平均気孔径が0.01~10mmで、かつ前記気孔の径が前記平均気孔径に対して±30%以内である割合が90%以上であるとともに、隣接する気孔が連通孔によって連通され、該連通孔の平均径が前記平均気孔径の1/4以上であることを特徴とするものである。

【0012】ここで、前記気孔内に相対密度60%以下の多孔質セラミックスを充填してもよく、前記多孔質セラミックスが、特に窒化ケイ素、アルミナ、アルミニート、ホウ酸アルミニウム、ムライトの群から選ばれる少なくとも1種を主体とするセラミックスからなるアスペクト比3以上の針状または板状粒子を含有することが望ましい。

【0013】また、本発明の多孔質セラミックスの製造方法は、骨格部を形成するセラミック原料を含有するスラリーまたはゾルを作製する工程と、前記スラリーまたはゾル内に平均径0.01~10mmで、かつ該平均径に対して±30%以内である割合が90%以上である気孔形成用の球状体を添加する工程と、該球状体を添加したスラリーまたはゾルを成型型内に流し込んだ後、前記球状体同士が面接触するように前記球状体を変形させる工程と、該球状体を除去して気孔を形成した後、残部を焼成する工程とを具備することを特徴とするものである。

【0014】ここで、前記気孔内に相対密度60%以下の多孔質セラミックスを充填してなることが望ましく、特に、気孔形成用の球状体が多孔質セラミックスを形成するセラミック原料と有機物を含有する顆粒であってもよい。さらに、前記顆粒が澱粉を含有し、前記気孔形成時に焼失することが望ましい。

【0015】また、上記多孔質セラミック構造体は、流体透過部材の一部材として好適に使用できる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質セラミック構造体の一例について、その模式図を図1に示す。図1によれば、多孔質セラミック構造体1は、相対密度が90%以上、特に92%以上、さらに95%以上の緻密質セラミックスからなる骨格部2間に不規則に連通した気孔3が、望ましくは気孔率60%以上、特に65%以上、さらに70%以上形成された構成からなり、また、図1に

よれば、気孔3内には多孔質セラミックス4が充填されている。

【0017】本発明によれば、骨格部2は三次元網目状セラミックスで、かつ中実体であり、また、骨格部2によって気孔3が形成されており、これによって、構造体1が等方的な特性を有し、単純形状から複雑形状まであらゆる形状の部材に適用できるとともに、機械的特性や透過特性などにおいて異方性を有しないため、透過部材などの構造体としての信頼性が大きく改善される。

【0018】また、本発明によれば、気孔3は平均気孔径が0.01~10mmで、かつ該気孔平均径に対して±30%以内である割合が90%以上と均一な気孔径を有することが大きな特徴であり、これによって、気孔径の大きな特定の気孔3に応力集中することができなく構造体1の機械的強度を高めることができることから、構造体1の気孔率を高めることができる結果、構造体1をフィルタや触媒担持体等の流体透過部材として用いた際のフィルタ性能や触媒性能が向上する。

【0019】また、本発明によれば、上記気孔3のうち隣接する気孔3、3間は、連通孔5によって連通されるとともに、連通孔5の平均径が気孔3の平均気孔径の1/4以上であることが大きな特徴であり、これによって流体透過部材等の外部と物質の出入りをする構造体1の物質の透過特性を向上させることができる。

【0020】なお、本発明における気孔率、気孔径とは破面SEM写真によって測定される気孔の画像解析によって求められる値である。また、上記連通孔5の平均径も破面SEM写真によって測定される気孔の画像解析によって求められる。

【0021】また、気孔3内には多孔質セラミックス4の気孔径を制御できるとともに、構造体1の強度を高める上で、多孔質セラミックス4を充填することが望ましく、また、多孔質セラミックス4の相対密度は、構造体1の気孔率、特に流体透過部材の透過率を高めるために60%以下、特に40%以下であることが望ましい。

【0022】なお、上記骨格部2および気孔3に充填される多孔質セラミックス4は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ムライト、コージュライト、チタン酸アルミニウム等の酸化物、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、TiN等の窒化物、SiC、TiC等の炭化物、TiB<sub>2</sub>、AlB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>等のホウ化物、SiAlON、Al<sub>2</sub>ON等の酸窒化物、TiCN等の炭窒化物の群から選ばれる少なくとも1種以上を主結晶とする焼結または未焼結のセラミックスが好適に適用できる。

【0023】上記多孔質セラミックスの中でも高温での使用によっても反応等が生じず安定した性能を有する酸化物を主体とすることが望ましく、また、多孔質セラミックス内の気孔率を高めるためには、前記多孔質セラミックスがアスペクト比3以上の針状または板状粒子を含有するもの、具体的には、窒化ケイ素、アルミナ、アル

ミネート、ホウ酸アルミニウム、ムライトの群から選ばれる少なくとも1種を含有することが望ましい。なお、本発明におけるアスペクト比とは、針状または板状結晶粒子の(長手方向の粒径/該粒子の厚み)で表されるものである。

【0024】また、上記針状または板状粒子のアスペクト比を高めるためには、窒化ケイ素については、焼結助剤として $TiO_2$ 等の希土類元素酸化物を1.5重量%以上含有せしめること、さらに窒化ケイ素原料中の不可避不純物としての酸素をも含めた $SiO_2$ の添加量が $SiO_2$ 換算量で1.5重量%以上含有せしめることが望ましい、また、アルミナについては、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$ 等の焼結助剤成分を含有せしめることが望ましい。

【0025】特に、骨格部2を形成するセラミックスとして、 $Al_2O_3$ やムライトを主体とする場合には、該主結晶相の内部に1μm以下の $TiO_2$ 等の微粒子を析出分散させることによって骨格体4の強度をさらに高めることができる。

【0026】次に、本発明の多孔質セラミック構造体を作製する方法について説明する。まず、骨格部を形成するための例えば平均粒径0.1~2μmのセラミック原料粉末に対して、所望により有機バインダ、分散剤、造粘剤、可塑剤、溶媒等を添加してスラリーを作製するか、または、骨格部を形成する金属酸化物のアルコキシド溶液を加水分解するか、またはコロイド溶液を用いて骨格部用の前駆体ゾルを作製する。

【0027】次に、上記スラリーまたは前駆体ゾル内に、平均径、すなわち平均直径0.01~1.0mmの気孔形成用の球状体を添加、混合する。該球状体としては、例えば、アクリル樹脂、ワックス、ゴム等の加熱により焼失または溶出するもの、または熱または酸等によって溶出または分解する $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $PbO$ 、 $In_2O_3$ 、 $CuO$ 、 $AgO$ 等の金属からなり、これによって構造体の骨格部内に気孔を形成することができる。

【0028】本発明によれば、前記気孔の大きさを均一化して骨格体の機械的強度を高めるとともに、後述するスラリー中の球状体の充填率を高めて、気孔の体積比率および気孔間の接触割合を高めるために、図2に示す球状体の直径分布において、前記球状体の直径が前記平均径 $D_0$ に対して±30%以内の $D_1$ ( $D_0 \times 0.7$ )~ $D_2$ ( $D_0 \times 1.3$ )である割合が全球状体の90%以上であるように均一化することが重要であり、このためには前記球状体を前記範囲内となるように2種以上のふるいにて篩別する等の方法を用いることが望ましい。なお、前記球状体としては、橢円体や八面体以上の多面体をも用いることができる。

【0029】そして、上記球状体を添加、混合したスラリーまたはゾルを所定形状の成形型内に流し込むが、本発明によれば、構造体の気孔率を高めるために、また後

述の球状体の変形性を高めるために、前記成形型内の充填物については球状体がスラリー表面に突出するような比率に調整することが望ましい。また、前記流し込みの後、成形型に振動を与えて球状体の充填性を高めることもできる。

【0030】さらに、上記スラリーを充填した成形型に對して表面から板状体等によって加圧し、前記球状体同士が面接触するように前記成形型を変形させて成形する。なお、上記成形の際に、前記球状体の変形性を高めるため成形体を所定の温度、例えば、50~150℃に加熱することもできる。

【0031】次に、上記成形体中の溶剤分を除去した後、前記球状体を除去して気孔を作製し、残部である骨格部が相対密度90%以上に緻密化する温度にて焼成することによって多孔質セラミック構造体を作製することができる。

【0032】また、 $TiO_2$ 等のナノサイズの微粒子を $Al_2O_3$ やムライト結晶内に分散させた骨格部を作製するには、焼成中に雰囲気を酸化性雰囲気へ、温度を50~300℃低温へ変化させて $TiO_2$ の主結晶相への固溶量を減少させるか、 $TiO_2$ と等モルの $MgO$ を添加して焼成中に雰囲気を非酸化性雰囲気へ、温度を50~300℃低温へ変化させて $TiO_2$ と $MgO$ の $Al_2O_3$ への固溶量を減少させればよい。

【0033】なお、前記球状体を除去する具体的な方法は、例えば、前記球状体が有機物からなる場合には、これを加熱して焼失または流失する方法や前記球状体のみが溶出する有機溶剤等により溶出させる方法、球状体が金属からなる場合には、これを熱または酸等によって分解、溶出させる方法等が好適に使用可能である。なお、前記球状体のうち、弹性変形するものについては上述の加圧した状態で球状体を除去することが望ましい。

【0034】また、所望により、上記方法によって作製された気孔を有する成形体または焼結体からなる構造体の気孔内に多孔質セラミックスを充填する。

【0035】多孔質セラミックスの充填方法は、例えば、1) 多孔質セラミックス原料粉末を含有するスラリーまたは多孔質セラミックスを作製可能なゾル中に、前記骨格体を浸漬して骨格体の気孔内に前記スラリーまたはゾルを含浸後、加熱乾燥、凍結乾燥、超臨界乾燥等により乾燥し、所望により焼成する方法、2) 骨格体中にCVD法等の気相反応法によって気孔に反応性ガスを透過しながら所定化合物を析出させる方法等が挙げられる。

【0036】さらに、多孔質セラミックス中に上述した針状または板状粒子を含有せしめる方法としては、上記方法以外にも粒状のセラミック原料粉末を含有するスラリーを充填した後、焼成によって針状化または板状化を促進して構造体の気孔内に相対密度60%以下の多孔質でアスペクト比の高い多孔質セラミックスを作製するこ

とができる。

【0037】上記アスペクト比を高めるためには、針状または板状の種結晶粒子を添加したり、粒成長を促進する焼結助剤を添加したり、特に5時間以上の長時間焼成を行うことが望ましい。

【0038】また、本発明においては、上記球状体として構造体の気孔内に充填される多孔質セラミックスの原料を含有する顆粒を用いることもできる。この場合には、まず、多孔質セラミックスを形成する、例えば平均粒径0.1~2μmのセラミックス原料粉末に対して、所望により有機バインダ、分散剤、溶媒等を添加してスラリーを作製するか、または、多孔質セラミックスを形成するための金属酸化物を含有するアルコキシド溶液を加水分解するか、コロイド溶液を用いて多孔質セラミックス用の前駆体ゾルを作製し、スプレードライ等の公知の造粒方法によって平均気孔径0.01~10mmの顆粒を作製する。

【0039】この時、上記スラリーまたはゾル内に例えれば澱粉等の加熱により焼失する有機物を添加すれば、多孔質セラミックスの気孔率を高めることができる。

【0040】そして、上述した骨格部用のスラリーまたはゾル内に多孔質セラミックス用の顆粒を添加、混合して上述したように成形型内に流し込み、前記多孔質セラミックス用の造粒粉末同士が面接触となるように前記成形型を変形させて加圧成形する。

【0041】その後、所望により乾燥し、上記成形体を加熱して骨格部および多孔質セラミックス造粒粉末中の有機質成分を焼失させた後、前記骨格部が緻密化する温度にて焼成することによって多孔質セラミック構造体を作製できる。

【0042】また、本発明の多孔質セラミックス構造体は、粉塵等の固体や、液体、気体等を分離するフィルタやその支持部材、触媒担持体、金属溶湯等の流体透過部材、または人工骨、人工関節等の生体代替部材として好適に使用可能である。

【0043】また、上記用途のうち、例えば、流体透過部材として用いる場合には、平板形状からなり一方の表面から他方の表面、または一方の表面から一方の側面に流体を透過させることができ、また管形状からなり内面側に流した流体を外面へ、または外面側に流した流体を内面へ透過させるものであってもよく、本発明によれば、等方的な機械的特性と流体透過特性を有することからいざれの場合においても高い機械的特性と流体透過特性とを併せ持つ優れた流体透過部材となる。

【0044】

【実施例】(実施例1) 平均粒径0.7μmのアルミナ粉末、平均粒径0.3μmのアルミナとシリカを重量比72/28の比率で混合したムライト原料粉末、及び平均粒径0.7μmの窒化ケイ素粉末(酸素含有量0.9wt%)に平均粒径1μmのイットリヤウ重量%と平均

粒径0.7μmのアルミナ3重量%を焼結助剤として添加したものそれぞれに対して、有機バインダと、分散剤と、水とを添加してスラリーを作製した。

【0045】一方、マイクロトラック法による分析において表1に示す平均径、および該平均径に対して±30%の範囲内の割合が表1に示す値である(表1では分布と記載)アクリルボールを所望により篩別して準備した。

【0046】次に、上述のスラリーに対して前記アクリルボールをスラリー表面から突出するように混合し、これを60mmφ×20mm厚みの石膏型中に流入し、振動させることによりアクリルボールの充填性を高めた。この時、アクリルボールがスラリー乾燥体表面から突出するようにボール量を予め調整した。そして、石膏型の上面にセラミックスの板状体を載置してネジ止めによって表1に示す圧力となるようにかじめた状態で、脱水乾燥した後、500°Cに加熱してアクリル球状体を焼失した。

【0047】そして、上記成形体を成形型から取り出して、アルミナとムライトについては大気中にてそれぞれ1650°Cと1600°Cで、窒化ケイ素については窒素雰囲気中にて1750°Cで5時間焼成した。

【0048】得られた焼結体の骨格部の密度をアルキメデス法により測定した結果、いずれも相対密度98%以上であった。また、試料の寸法密度を測定し、構造体の気孔率を求めた。また、構造体の断面または破面についてのSEM写真より一視野における気孔の平均径と、隣接する気孔間の連通孔径、すなわちネック部の直径の平均値を測定した。さらに、JIS R 1601に基づいて3点曲げ強度を測定した。

【0049】さらに上記試料を50mmφ×10mm厚みに加工して円筒状のハウジング内に載置し、一方の表面側から流速10m/sで空気を流して構造体内を透過させた時の圧力損失を圧差計にて測定した。結果は表1に示した。

【0050】(実施例2)実施例1の試料No.12に対して、TiO<sub>2</sub>を1重量%添加すること、また、焼成を水素雰囲気中1500°Cで5時間焼成した後、大気中にて1200°Cにて10時間アニールする以外は実施例1と同様に多孔質セラミック構造体を作製し、同様に評価した(試料No.12)。結果は表1に示した。

【0051】(比較例)実施例1の試料No.3の骨格部形成用スラリー内にウレタンフォーム(孔径:0.6mm)を浸漬して、引き上げ、乾燥することによってフォーム表面に前記スラリーの被膜を形成した後、これを1500°Cで焼成してウレタンフォームを焼失させて多孔質セラミック構造体を作製し、実施例1と同様に評価した(試料No.13)。結果は表1に示した。

【0052】

【表1】

試料 No.	材質	アクリルポーラー		加圧圧 力(MPa)	気孔 率(%)	気孔径 (mm)	連通孔径 (mm)	曲げ強度 (MPa)	圧力損失 (kPa)
		直徑 (mm)	分布(%)						
* 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	92	2	85	0.009	0.002	14	4.2
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	94	2	84	0.08	0.02	23	1.62
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	97	5	81	0.54	0.08	27	0.84
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	97	5	82	2.22	0.35	24	0.78
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	99	10	84	6.71	0.9	23	0.43
* 6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	99	10	86	11.2	2.3	17	0.15
* 7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	97	-	79	0.52	0.01	28	2.55
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	95	5	83	0.61	0.16	26	0.45
* 9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	83	5	81	0.63	0.14	18	2.20
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	97	5	82	0.83	0.26	22	0.75
11	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.0	97	5	83	0.82	0.24	38	0.74
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	1.0	97	5	81	0.83	0.24	32	0.70
* 13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	83	0.48	0.48	16	0.68

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0053】表1の結果から明らかなように、平均径が0.01mmより小さい球状体を用い構造体の気孔径が0.01mmより小さい試料No.1では、骨格部自体の強度が低下して構造体の曲げ強度が低下するとともに、圧力損失が大きくなつた。また、成形型を加圧しない試料No.7では、圧力損失が大きくなつた。さらに、平均径が1.0mmより大きい球状体を用い構造体の気孔径が1.0mmより大きい試料No.6では、構造体の曲げ強度が低下した。また、球状体の平均径に対して±30%以内の割合が90%より小さい、すなわち粒径の分布が広い試料No.9では、気孔間の連通性が悪くなり、圧力損失が高く、また、部分的に大きな直径のホールが存在して曲げ強度が低下した。さらに、試料No.13については、強度が低下した。

【0054】これに対して、本発明に従う試料No.2～5、8、10～12では、いずれも曲げ強度20MPa以上、圧力損失2kPa以下の優れた特性を有するものであった。

【0055】(実施例3) 実施例1の試料No.3の構造体を、平均粒径0.7μmのアルミナ粉末を含有するスラリー内に浸漬して、構造体の気孔内に前記スラリーを充填した後、凍結乾燥処理によって乾燥し、大気中1500°Cで焼成して、試料No.3の気孔内に多孔質セラミックスを充填した試料を作製した。

【0056】得られた構造体について、破面SEMにより気孔率および平均気孔径を測定したところ、充填した多孔質体の相対密度32%、水銀圧入法による平均気孔径0.022mmであった。また、実施例1と同様に曲げ強度と流速10m/sでの圧力損失を測定した結果、曲げ強度31MPa、圧力損失1.58MPaであった。

【0057】(実施例4) 実施例3の多孔質セラミックス用のスラリーに澱粉を8.5重量%の比率で添加したスラリーをスプレードライによって造粒し、篩別して、平均径1.0mm、直徑が0.7～1.3mmの範囲内の比率が92%の顆粒とした。

【0058】この顆粒を実施例1のNo.3のアクリルボールに代えて用い、成形型のかしめ圧を0.1MPaとする以外は実施例1と同様に構造体を作製した結果、骨格部の気孔率、すなわち多孔質セラミックスの体積比率が81%、平均気孔径0.8mm、連通孔径0.23mmであり、多孔質セラミックスの相対密度78%、平均気孔径0.08mmであった。また、実施例1と同様に曲げ強度と流速10m/sでの圧力損失を測定した結果、曲げ強度30MPa、圧力損失1.35MPaであった。

【0059】(実施例5) 表2に示す組成(残部は窒化ケイ素、酸素量0.9～1.1重量%)の原料粉末に対して、実施例3と同様に有機溶剤を含有する多孔質セラミックス用のスラリーを調製し、これに実施例1の試料No.11の多孔質セラミック構造体を浸漬して該構造体の気孔内に前記スラリーを充填した後、凍結乾燥処理して、窒素雰囲気中、1800°Cにて5時間焼成した。

【0060】また、この試料について、実施例1と同様に評価するとともに、試料破面のSEM写真を用いてルーゼックス画像処理解析によって、多孔質セラミックスについての結晶の短径および長径の平均値、およびアスペクト比が3以上の粒子の含有比率を測定した。結果は表2に示した。

【0061】

(表2)

11

試料 No.	助剤 <sup>1)</sup> 種類	助剤 重量%	助剤 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	原料径(μm)		結晶径(μm)	AP>3 比率 <sup>2)</sup>	気孔率 単(%)	気孔径 (μm)	曲げ強度(MPa)	圧力損失 (kPa)
				長径	短径						
14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1	0.7	15	1.1	74	58	3.3	133	1.63
15	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1	0.7	12	0.8	88	62	2.8	141	1.58
16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	5 1	1 0.6	1.1	16	1.2	92	67	4.2	138	1.39
17	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	5 1	1 0.6	0.7	18	1.2	95	68	4.5	144	1.25
18	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	5 1	1 0.6	0.8	17	1	97	70	3.9	146	1.30
19	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	1	0.7	20	1.4	95	78	5.5	128	1.33
20	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	8 1	1 0.6	0.3	21	1.5	95	82	6.9	142	1.25
21	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1	0.3	20	1.6	93	69	5.3	135	1.40
22	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 1 2	1 0.6 0.2	0.7	13	0.8	97	65	2.8	143	1.65
23	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	0.7	8	0.8	47	88	3.2	133	2.08
24	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	1	0.3	20	1.6	95	56	3.5	88	1.48

1) 残部はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

2) 多孔質セラミックス結晶の平均アスペクト比 (長径/短径) APが3以上の結晶の比率(%)

【0062】(実施例6) アスペクト比3、粉末の平均長径が10 μmのアルミナを30重量%を含み残部が平均粒径0.7 μmの粉末からなるアルミナ原料に対して、焼結助剤としてTiO<sub>2</sub>を1重量%とMg(OH)<sub>2</sub>をMgO換算量で0.5重量%と、SiO<sub>2</sub>を0.3重量%との比率で添加した原料粉末に対して、有機溶剤を含有するスラリーを調製し、これに実施例1の試料No.3の多孔質セラミック構造体を浸漬して該構造体の気孔内に前記スラリーを充填した後、凍結乾燥処理して、大気中、1400°Cにて5時間焼成した。得られた試料について、実施例1と同様に評価するとともに、試料破面のSEM写真を用いてルーゼックス画像処理解析によって、多孔質セラミックスについての結晶の短径および長径の平均値、およびアスペクト比が3以上の粒子の含有比率を測定した。結果は表3に示した。

\* 【0063】(実施例7) 表3に示す組成(残部はアルミナ)の原料粉末に対して、有機溶剤を含有するスラリーを調製し、これに実施例1の試料No.3の多孔質セラミック構造体を浸漬して該構造体の気孔内に前記スラリーを充填した後、凍結乾燥処理して、大気中、表3の条件で5時間焼成した。得られた試料について、実施例1と同様に評価するとともに、試料破面のSEM写真を用いてルーゼックス画像処理解析によって、多孔質セラミックスについての結晶の短径および長径の平均値、およびアスペクト比が3以上の粒子の含有比率を測定した。また、XRD測定の強度比から、97%以上の結晶相を主結晶相として表3に示した。結果は表3に示した。

## 【0064】

\* 【表3】

試料 No.	助剤 <sup>1)</sup> 種類	粒径(μm)	焼成温度(°C)	骨格結晶 径(μm)	多孔質体 (vol%)	主結晶相	主結晶径(μm)		AP>3 比率 <sup>2)</sup>	気孔 率(%)	気孔径 (μm)	曲げ強度(MPa)	圧力損失 (kPa)		
							長径	短径							
25	TiO <sub>2</sub> MgO SiO <sub>2</sub>	1 0.5 0.3	0.7 0.9 0.6	0.7	1400	6.5	81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	3.5	73	62	3.1	38	1.28
26	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.5	1	0.2	1700	11	82	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	2.5	83	68	2.4	35	1.19
27	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.5	1	0.7	1700	11	82	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1.4	87	71	3.4	37	1.08
28	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.5	1	1.1	1700	11	82	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	1.2	92	65	2.7	35	1.11
29	CaO	8.4	1.2	0.7	1650	9	79	CaO, 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	3	68	67	1.9	38	1.24
30	SrO	14.5	1.2	0.7	1650	9	79	SrO, 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	2	72	62	2.2	36	1.20
31	BaO	20	1.2	0.7	1650	9	81	BaO, 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	0.8	75	59	2.2	36	1.18
32	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	0.8	0.7	1350	6.5	83	2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	1.3	99	71	4.3	45	0.94
33	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	1 28	1 0.6	0.7	1600	6.5	77	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub>	11	2	82	58	3.2	37	1.08

1) 残部はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2) 多孔質セラミックス結晶の平均アスペクト比 (長径/短径) APが3以上の結晶の比率(%)

【0065】表2、表3の結果から明らかなように、いずれも高い曲げ強度と高い流体透過特性を有するものであることがわかった。

## 【0066】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明の多孔質セラミック構造体によれば、等方的に高い強度と流体透過

特性等の物質の出入特性を高めることができる。

## 【0067】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多孔質セラミック構造体の組織構造についての模式図である。

【図2】本発明の多孔質セラミック構造体の製造方法に

50

13

14

おける球状体直径の分布の一例を示す図である。

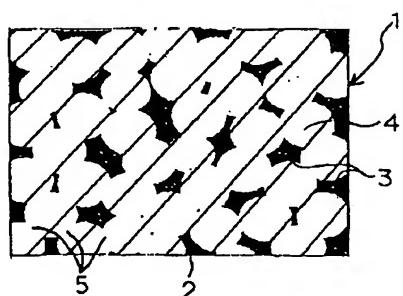
## 【符号の説明】

- 1 多孔質セラミック構造体
- 2 骨格部
- \*

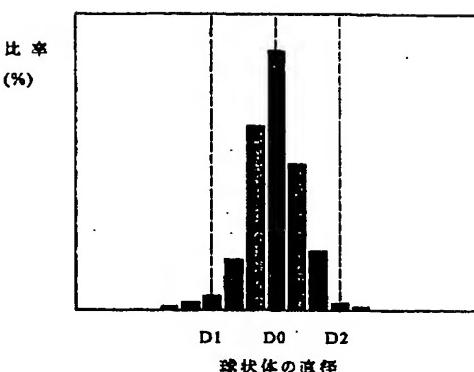
- \* 3 気孔
- 4 多孔質セラミックス
- 5 連通孔

\*

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.C1.7

## 識別記号

B 0 1 J 37/00  
C 0 4 B 38/04  
38/06

F I

B 0 1 J 37/00  
C 0 4 B 38/04  
38/06

## テーマコード(参考)

K  
B  
D  
E  
G  
J

F ターム(参考) 4D019 AA01 AA03 BA05 BB07 BB20  
BC07 BD01 CB06  
4G019 FA04 FA13 GA01 GA02  
4G069 AA01 AA12 BA01A BA01B  
BA04A BA04B BA13A BA13B  
BA22C BA29C BA37 BB06A  
BB06B BB11A BB11B BC08A  
BC09B BC12B BC13B BC16A  
BC16B BC40B BC42B BD03A  
BD03B BD05A BD05B BE08C  
DA05 EB14X EB14Y EC17X  
EC17Y EC19 EC21X EC21Y  
ED03 FA01 FB06 FB30 FB36  
FB66 FB74 FB78 FC03